

[English Translation of Bibliographic Items]

[Reference 2 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]

Published Japanese Translation of PCT International publication for Patent
Application 2002-525384 A

Publication Date: August 13, Year of Heisei-14 (2002)

Int. Cl.7: C10L1/08, -1/18, -1/22

(Gazette in total 33 pages)

Japanese Patent Application 2000-570266

Filing Date: September 10, Year of Heisei-11 (1999)

Japanese Translation Submission Date: May 15, Year of Heisei-12 (2000)

International Application No. PCT/US99/21154

International Publication No. WO00/15739

International Publication Date: March 23, Year of Heisei-12 (2000)

Priority: (31) 09/152880, (32) September 14, 1998, (33) US

Designated States: EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP

Applicant: The Lubrizol Corp. (US)

Inventor: Shigeru SUGIMOTO (JP)

Title of Invention: DIESEL FUEL COMPOSITION

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-525384
(P2002-525384A)

(43) 公表日 平成14年8月13日 (2002.8.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 0 L	1/08	C 1 0 L	1/08
	1/18		1/18
	1/22		1/22
			Z
			B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2000-570266(P2000-570266)	(71) 出願人	ザ ルブリゾル コーポレーション
(86) (22) 出願日	平成11年9月10日 (1999.9.10)		THE LUBRIZOL CORPORA
(85) 翻訳文提出日	平成12年5月15日 (2000.5.15)		TION
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 9 / 2 1 1 5 4		アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイ
(87) 国際公開番号	W O 0 0 / 1 5 7 3 9		クリフ レークランド プールバード
(87) 国際公開日	平成12年3月23日 (2000.3.23)		29400
(31) 優先権主張番号	0 9 / 1 5 2 , 8 8 0	(72) 発明者	スギモト シゲル
(32) 優先日	平成10年9月14日 (1998.9.14)		東京都杉並区堀ノ内3丁目18-5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル燃料組成物

(57) 【要約】

本発明は、以下の少なくとも2種の成分を混合することにより製造される添加剤組成物を含有するディーゼル燃料組成物に関する：a) 約8個〜約500個の炭素原子を有する少なくとも1種のジカルボン酸またはその反応性等価物；およびb) 約6個〜約80個の炭素原子を有する少なくとも1種のアミン。1実施態様では、この添加剤組成物はまた、以下を含有する：c) 約8個〜約28個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノカルボン酸またはその反応性等価物。この添加剤組成物は、ディーゼル燃料（特に、低イオウディーゼル燃料）用の潤滑性添加剤として有用であり、そしてディーゼル燃料に、優れた貯蔵安定性、錆止め性能および耐摩耗性能を与える。

【特許請求の範囲】

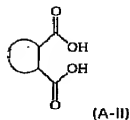
【請求項 1】 主要量のディーゼル燃料および少量で潤滑性を向上させる量の添加剤組成物を含有するディーゼル燃料組成物であって、該添加剤組成物は、以下を含有する少なくとも 2 種の成分を混合することにより、調製される：

A) 8 個～500 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のジカルボン酸またはその反応性等価物；および

B) 6 個～80 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のアミン。

【請求項 2】 成分 (A) が、次式により表わされるか、またはその反応性等価物である：

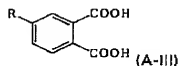
【化 1】



ここで、式 (A-I I) では、J は、示した該式の残りの部分と共に環状構造を形成するヒドロカルビレン基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 成分 (A) が、次式により表わされるフタル酸である：

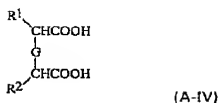
【化 2】



ここで、(A-I I I) 式では、R は、水素またはヒドロカルビル基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】 成分 (A) が、次式により表わされるか、またはその反応性等価物である：

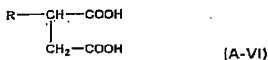
【化 3】



ここで、式 (A-IV) では、 R^1 および R^2 は、独立して、水素、および 1 個～490 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基からなる群から選択される；G は、1 個～6 個の炭素原子を有するヒドロカルビレン基、または $-\text{CH}(\text{R}^1)\text{COOH}$ 基と $-\text{CH}(\text{R}^2)\text{COOH}$ 基との間の直接結合である、請求項 1 に記載の組成物。

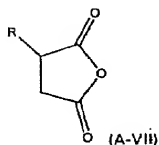
【請求項 5】 成分 (A) が、次式により表わされるヒドロカルビル置換コハク酸：

【化 4】



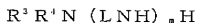
または次式により表わされるヒドロカルビル置換無水コハク酸である：

【化 5】



ここで、式 (A-VI) および (A-VII) では、R は、ヒドロカルビル基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】 成分 (B) が、次式により表わされる：



ここで、 R^3 は、6個～24個の炭素原子を有する直鎖ヒドロカルビル基である； R^4 は、水素、または8個～24個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である； L は、2個～6個の炭素原子を有するアルキレン基である；そして m は、0～4の数である、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 成分(B)が、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、タロアミン、および水素化タロアミンからなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 前記添加剤組成物が、さらに、

(C) 8個～28個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノカルボン酸、を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 成分(C)が、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、リノール酸、リノレン酸、およびそれらの2種またはそれ以上の混合物からなる群から選択される、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 前記ディーゼル燃料のイオウ含量が、0.05重量%までであり、そして前記添加剤組成物が、該ディーゼル燃料100重量部あたり、0.001～0.1部のレベルで存在する、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、ディーゼル燃料に関し、さらに特定すると、少なくとも1種のジカルボン酸、少なくとも1種のアミンおよび必要に応じて、少なくとも1種のモノカルボン酸を混合することにより製造した添加剤組成物を含有するディーゼル燃料組成物に関する。

【0002】

(発明の背景)

低イオウディーゼル燃料は、0.05重量%までのイオウ含量を有するものとして定義されるが、法律により、米国では1993年10月以来、ヨーロッパでは、1996年10月以来、高速道路での使用が義務づけられている。アメリカ大陸およびアジアの他の国々も、これにならう予定である。低イオウディーゼル燃料を推進する力になっているのは、ディーゼル車両から出る有害な排気ガスを最小限にとどめたいという思いがある。ディーゼル燃料のイオウレベルとディーゼル車両からの微粒子排気ガスを結び付ける科学的な証拠がある。

【0003】

ディーゼル燃料のイオウレベルは、精油所における種々の留出物流の水素化処理により、低減される。水素化処理は、イオウを取り除くだけでなく、このディーゼル燃料中に通常存在する他の極性化合物および多環式芳香族化合物を取り除く。これらの化合物は、ディーゼル燃料の天然潤滑性に寄与する。この水素化処理過程にて、これらの化合物を取り除くと、最終的な低イオウディーゼル燃料は、天然潤滑性に乏しくなる傾向がある。

【0004】

軽量ディーゼルエンジンは、通常、回転型燃料注入ポンプを備えている。これらのポンプは、このディーゼル燃料でのみ、潤滑される。天然潤滑性に乏しい低イオウ燃料は、これらのポンプにおいて、摩耗を引き起こし、操作困難および早期ポンプ故障を生じることが明らかとなっている。低イオウディーゼル燃料において、潤滑添加剤を使用することにより、ポンプ摩耗が低減または防止されるこ

とが明らかとなっている。

【0005】

エンジン油は、あるタイプのインラインディーゼル注入ポンプでは、また、この燃料に使用済エンジン油を直接添加することにより、ディーゼル燃料と接触する。低イオウディーゼル燃料で使用するある種の潤滑添加剤は、燃料フィルターの閉塞およびポンプブランジャーの付着の原因となることが分かった。エンジン油との相溶性に乏しい潤滑添加剤は、このような問題を起こすことが明らかになっている。乏しい相溶性とは、この潤滑添加剤を含有するディーゼル燃料が、エンジン油と接触するとき、燃料不溶堆積物、ゲルまたは高粘性残留物を形成する傾向があることを意味する。これらの堆積物、ゲルまたは残留物は、燃料フィルターの閉塞およびポンプブランジャーの付着を引き起こすことが明らかになっている。

【0006】

高い潤滑特性を有しエンジン油と相溶性のディーゼル燃料組成物を提供することは、有利である。本発明は、このような利点を与える。本発明のディーゼル燃料組成物は、向上した耐摩耗性能に加えて、また、高い保存安定性、および向上した耐錆性能を有する。

【0007】

特開平8-134476号 (Takizawa, 1996年5月28日) は、低イオウディーゼル燃料組成物を開示しており、これは、0.05重量%のイオウ含量を有する低イオウディーゼル燃料、および5~500mg/Lの以下の少なくとも1種を含有する：アルキレンジアミンのジカルボン酸塩であって、該ジカルボン酸は、5個~28個の炭素原子を有する飽和または不飽和炭化水素基を有し、そして該アルキレンジアミンは、5個~28個の炭素原子を有する飽和または不飽和炭化水素基により置換された1個のアミノ基を有する；アルキレンジアミンのモノカルボン酸塩であって、該モノカルボン酸は、5個~28個の炭素原子を有する飽和または不飽和炭化水素基を有する；およびモノアミンのカルボン酸塩であって、該カルボン酸は、5個~28個の炭素原子を有する飽和または不飽和炭化水素基を有し、そして該モノアミンは、5個~28個の炭素原子を有

する飽和または不飽和炭化水素基を有する。この組成物は、優れた耐摩耗特性および優れた滑り特性を与えると開示されている。

【0008】

(発明の要旨)

本発明は、主要量のディーゼル燃料および少量で潤滑性を向上させる量の添加剤組成物を含有するディーゼル燃料組成物に関し、この添加剤組成物は、以下を含有する少なくとも2種の成分を混合することにより、調製される：A) 約8個～約500個の炭素原子を有する少なくとも1種のジカルボン酸またはその反応性等価物；およびB) 約6個～約80個の炭素原子を有する少なくとも1種のアミン。1実施態様では、これらの成分は、さらに、(C) 約8個～約28個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノカルボン酸を含有する。このディーゼル燃料組成物はまた、優れた貯蔵安定性、錆止め性能および耐摩耗性能を与える。

【0009】

(発明の詳細な説明)

本明細書中で使用する「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」との用語は、通常の意味で用いられ、当業者に周知である。特定すると、この用語は、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する基であって主として炭化水素的な性質を有する基を意味する。ヒドロカルビル基の例には、以下が包含される：

(1) 炭化水素置換基、すなわち、脂肪族（例えば、アルキルまたはアルケニル）、脂環式（例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル）置換基、および芳香族置換された芳香族置換基、脂肪族置換された芳香族置換基および脂環式置換された芳香族置換基、ならびに環状置換基。ここで、この環は、分子の別の部分により、完成されている（例えば、2個の置換基は、一緒になって、脂環式基を形成する）；

(2) 置換された炭化水素置換基、すなわち、非炭化水素基を含有する置換基。この非炭化水素基は、本発明の文脈では、主として、炭化水素置換基を変化させない（例えば、ハロ（特に、クロロおよびフルオロ）、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、およびスルホキシ）

;

(3) ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈内では、主として炭化水素の性質を有しながら、環または鎖の中に存在する炭素以外のものを有するが、その他は炭素原子で構成されている基。ヘテロ原子には、イオウ、酸素、窒素が挙げられ、ピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルのような置換基を包含する。一般に、このヒドロカルビル基では、各10個の炭素原子に対し、2個以下、好ましくは1個以下の非炭化水素置換基が存在する；典型的には、このヒドロカルビル基には、このような非炭化水素置換基は存在しない。

【0010】

ヒドロカルビレン基は、二価ヒドロカルビル基である。例には、メチレン ($-CH_2-$)、エチレン ($-CH_2CH_2-$) および1, 2-プロピレン ($-CH_2CH(CH_3)-$) が挙げられる。

【0011】

本明細書中で使用する「低級の」との用語は、ヒドロカルビル、アルキル、およびアルケニルなどのような用語と関連して、全体で7個までの炭素原子を有するこのような基を記述するべく意図されている。

【0012】

ある物質の「反応性等価物」との語句は、その反応条件下にて、その物質それ自体のように反応するかまたは挙動する、その物質それ自体以外の任意の化合物または化学組成物を意味する。それゆえ、例えば、カルボン酸の反応性等価物には、他に特に述べられていなければ、酸生成誘導体（例えば、酸ハロゲン化物、無水物および部分エステルおよび完全エステル（トリグリセリドを含めて））が含まれる。

【0013】

「潤滑性を向上させる量」との語句は、本発明のディーゼル燃料に向上した潤滑性を与えるのに十分な添加剤の任意の量を意味する。添加剤の潤滑性向上特性を測定する1方法は、摩耗試験による。この潤滑性向上剤／改良剤を含有するディーゼル燃料組成物の耐摩耗特性は、一般に、このディーゼル燃料単独と比較して、優れている。

【0014】

(ジカルボン酸 (A))

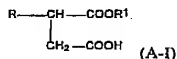
本発明の添加剤組成物を形成するのに使用される 1 成分は、約 8 個～約 500 個の炭素原子、1 実施態様では、約 10 個～約 400 個の炭素原子、1 実施態様では、約 12 個～約 300 個の炭素原子、1 実施態様では、約 12 個～約 200 個の炭素原子、1 実施態様では、約 12 個～約 20 個の炭素原子を有するジカルボン酸である。該ジカルボン酸の反応性等価物もまた、本発明の範囲内である。

【0015】

これらのジカルボン酸の反応性等価物には、酸生成化合物（例えば、無水物、および部分エステル（例えば、半酸、半エステル））が挙げられる。部分エステルは、次式により表わすことができる：

【0016】

【化 6】



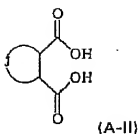
ここで、式 (A-I) では、R は、ヒドロカルビル基である；そして R' は、ヒドロカルビル基、典型的には、低級アルキル基である。

【0017】

1 実施態様では、成分 (A) は、次式により表わすことができる：

【0018】

【化 7】



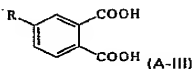
ここで、式 (A-I I) では、J は、示した式 (A) (I I) の残りの部分と共に環状構造を形成するヒドロカルビレン基であり、これは、約 4 個～約 496 個の炭素原子、1 実施態様では、約 4 個～約 100 個の炭素原子、1 実施態様では、約 4 個～約 30 個の炭素原子を有する。

【0019】

1 実施態様では、式 (A) (I I) は、さらに具体的には、次式により表わすことができる：

【0020】

【化 8】



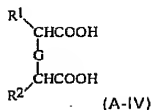
ここで、式 (A-I I I) では、R は、水素、または 1 個～約 492 個の炭素原子、1 実施態様では、約 6 個～約 30 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。

【0021】

1 実施態様では、成分 (A) は、次式により表わすことができるか、またはその反応性等価物であり得る：

【0022】

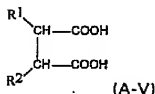
【化 9】



ここで、式 (A-IV) では、 R^1 および R^2 は、独立して、水素、および 1 個～約 490 個の炭素原子、1 実施態様では、1 個～約 12 個の炭素原子、1 実施態様では、約 10 個～約 50 個の炭素原子、1 実施態様では、約 50 個～約 400 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基からなる群から選択される；そして G は、1 個～約 8 個の炭素原子、1 実施態様では、2 個～4 個の炭素原子、1 実施態様では、4 個～6 個の炭素原子、1 実施態様では、6 個～8 個の炭素原子を有するヒドロカルビレン基；または次式におけるような $-CH(R^1)COOH$ 基と $-CH(R^2)COOH$ 基との間の直接結合である：

【0023】

【化10】



但し、ジカルボン酸 (A-V) 中の炭素原子の全数は、約 12 個～約 500 個の炭素原子である。

【0024】

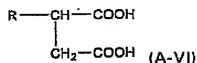
式 (A-IV) の化合物の例には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、および該酸のヒドロカルビル置換誘導体が挙げられる。

【0025】

1実施態様では、成分(A)には、ヒドロカルビル置換コハク酸および無水物が挙げられる。これらのコハク酸は、次式により表わすことができる：

【0026】

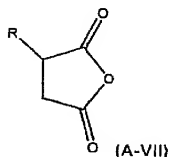
【化11】



これはまた、次式により表わされる無水コハク酸であり得る：

【0027】

【化12】



ここで、式(A-VI)および(A-VII)の各々では、Rは、約8個～約495個の炭素原子、1実施態様では、約10個～400個の炭素原子、1実施態様では、約12個～約300個の炭素原子、1実施態様では、約12個～約200個の炭素原子、1実施態様では、約12個～約20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。これらには、テトラプロペニル置換コハク酸およびその無水物が挙げられる。ハロ炭化水素を用いたマレイン酸またはその誘導体のアルキル化による、このような置換コハク酸およびそれらの誘導体の生成は、当業者に周知であり、本明細書中で詳細に述べる必要はない。

【0028】

式(A-VI)および(A-VII)により表わされるコハク酸またはその

無水物の部分エステルは、単に、この酸または無水物と、アルコールまたはフェノール化合物との反応により、調製できる。低級アルキルおよびアルケニルアルコール（例えば、メタノール、エタノール、アリルアルコール、プロパノール、シクロヘキサノールなど）は、特に有用である。エステル化反応は、通常、アルカリ触媒（例えば、水酸化ナトリウムまたはナトリウムアルコキシド）または酸触媒（例えば、硫酸またはトルエンスルホン酸）の使用により、促進される。

【0029】

1実施態様では、式(A-VI)のヒドロカルビル置換コハク酸のヒドロカルビル置換基は、アルキル基またはアルケニル基である。

【0030】

1実施態様では、式(A-VI)のヒドロカルビル置換コハク酸のヒドロカルビル置換基は、オレフィン重合体またはそれらの塩素化アナログから誘導され得る。これらの置換基は、直鎖または分枝鎖であり得る。それらは、典型的には、平均して、1分子あたり、少なくとも約30個の炭素原子、1実施態様では、平均して、少なくとも約40個の炭素原子、1実施態様では、平均して、少なくとも約50個の炭素原子を有する。1実施態様では、これらの置換基は、平均して、1分子あたり、約30個～約500個の炭素原子、1実施態様では、約100個～約200個の炭素原子、1実施態様では、約50個～約100個の炭素原子、1実施態様では、約200個～495個の炭素原子を有する。

【0031】

このオレフィン重合体が誘導されるオレフィンモノマーは、1個またはそれ以上のエチレン性不飽和基を有することにより特徴づけられる重合可能なオレフィンモノマーである。これらは、モノオレフィン性モノマー（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブテンおよびオクテン-1）またはポリオレフィン性モノマー（通常、ジオレフィン性モノマー（例えば、ブタジエン-1, 3およびイソプレン））であり得る。通常、これらのモノマーは、末端オレフィン（すなわち、 $>C=CH_2$ 基が存在することにより特徴づけられるオレフィン）である。しかしながら、ある種の内部オレフィン（これらは、時には、中間オレフィン（*medial olefins*）と呼ばれている）もまた、モノマーとし

て有用であり得る。これらの中間オレフィンモノマーが用いられるとき、それらは、通常、インターポリマーであるオレフィン重合体を生成する末端オレフィンと組み合わせて、使用される。このヒドロカルビル置換基はまた、芳香族基（特に、フェニル基および低級アルキル置換および／または低級アルコキシ置換フェニル基（例えば、パラ（第三級ブチル）フェニル基））および脂環式基（例えば、重合可能な環状オレフィンまたは脂環式置換した重合可能な環状オレフィン）を含有し得るものの、これらのヒドロカルビルベース置換基は、通常、このような基を含有しない。それにもかかわらず、1, 3-ジエンおよびスチレン（例えば、ブタジエン-1, 3およびスチレン）またはパラ（第三級ブチル）スチレンのようなインターポリマーから誘導したオレフィン重合体は、この一般規則の例外である。

【0032】

一般に、これらのオレフィン重合体は、約2個～約30個の炭素原子、1実施態様では、約2個～約16個の炭素原子を有する末端ヒドロカルビルオレフィンのホモポリマーまたはインターポリマーである。さらに典型的なクラスのオレフィン重合体は、2個～約6個の炭素原子、1実施態様では2個～約4個の炭素原子を有する末端オレフィンのホモポリマーおよびインターポリマーからなる群から選択される。

【0033】

これらのヒドロカルビルベース置換基が誘導されるオレフィン重合体を調製するために使用され得る末端オレフィンモノマーおよび中間オレフィンモノマーの特定の例には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ペンテン-2、プロピレンテトラマー、ジイソブチレン、イソブチレントリマー、ブタジエン-1, 2、ブタジエン-1, 3、ペンタジエン-1, 2、ペンタジエン-1, 3、イソブレン、ヘキサジエン-1, 5、2-クロロブタジエン-1, 3、2-メチルヘプテン-1、3-シクロヘキシルブテン-1, 3、3-ジメチルペンテン-1、スチレンジビニルベンゼン、酢酸ビニル、アリルアルコール、1-メチル酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸エチル、エチ

ルビニルエーテル、およびメチルビニルケトンが包含される。これらのうち、純粋なヒドロカルビルモノマーは、さらに典型的であり、末端オレフィンモノマーは、特に典型的である。

【0034】

しばしば、これらのオレフィン重合体は、ルイス酸触媒（例えば、塩化アルミニウムまたは三フッ化ホウ素）の存在下にて、C₄精製流（これは、約35重量%～約75重量%のブテン含量、および約30重量%～約60重量%のイソブテン含量を有する）の重合により得られるもののようなポリイソブチレン類（ポリイソブテン）である。これらポリイソブチレン類は、一般に、主として（すなわち、全繰り返し単位の約50重量%を超える量で）、次式の立体配置のイソブテン繰り返し単位を含有する：

【0035】

【化13】



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（これはまた、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）として知られている）は、重合体の重量平均分子量および数平均分子量、ならびに全分子量分布を提供できる方法である。本発明の目的上、イソブテンの一連の分画された重合体は、GPCでの較正標準として使用される。重合体の数平均分子量（M_n）および重量平均分子量（M_w）を決定する方法は、周知であり、非常に多くの文献および論文に記述されている。例えば、重合体のM_nおよび分子量分布を決定する方法は、W. W. Yan, J. J. KirklandおよびD. D. Bly, 「Modern Size Exclusion Liquid Chromatography」(J. Wiley & Sons, Inc., 1979)に記述されている。

【0036】

炭素数によって記述することに加えて、本発明のヒドロカルビル置換コハク酸および無水物のポリオレフィン置換基はまた、それらの数平均分子量および/または重量平均分子量によって、記述できる。このポリオレフィンの数平均分子量を炭素原子数に変換する概算方法は、この数平均分子量を14で割ることである。

【0037】

(アミン (B))

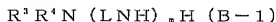
本発明の添加剤組成物を形成するのに使用される本発明の組成物の他の成分は、約6個～約80個の炭素原子、1実施態様では、約6個～約40個の炭素原子、1実施態様では、約6個～約24個の炭素原子、1実施態様では、約6個～約18個の炭素原子を有する少なくとも1個のアミンである。

【0038】

このアミンは、モノアミンまたはポリアミン（例えば、ジアミン、トリアミン、テトラミンまたはペンタミン）であり得る。このアミンは、第一級、第二級または第三級アミンであり得る。この第一級および第二級のモノアミンならびにポリアミンは、その構造内にて、少なくとも1個のH-N<基が存在することにより、特徴付けられる。従って、それらは、少なくとも1種の第一級（すなわち、H₂N-）または第二級アミン（すなわち、1H-N<）基を有する。

【0039】

1実施態様では、成分(B)は、次式により表わされる：



ここで、式(B-1)では、R³は、約6個～約24個の炭素原子、1実施態様では、約6個～約18個の炭素原子を有する直鎖ヒドロカルビル基であり；R⁴は、水素、または約6個～約24個の炭素原子、1実施態様では、約6個～約18個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり；Lは、約2個～約6個の炭素原子を有するアルキレン基であり；そしてmは、0～約4の数である。

【0040】

式(B-1)（ここで、m=0である）の範囲内に入る第一級アミンの特定の

例には、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアシルアミン、オレイルアミン、およびタロアミンが挙げられる。

【0041】

2個のヒドロカルビル基を有する第二級モノアミンもまた、式(B-1)により表わされるアミンの範囲内に入り、ここで、これらのヒドロカルビル基は、同一または異なり得る。これらの種類の第二級モノアミンの特定の例には、ジオクチルアミン、N-オクチル-N-デシルアミン、ジデシルアミン、N-ノニル-N-デシルアミン、N-デシル-N-ドデシルアミン、およびジオクタデシルアミンが挙げられる。

【0042】

式(B-1)により表わされるアミンには、また、例えば、第一級モノアミンとアクリロニトリルとを反応させることに続いて水素化により得たジアミン(式(B-1)中のmは、2である)が挙げられる。これらのジアミンの特定の例には、N-アミノプロピルデシルアミン、N-プロピルラウリルアミン、N-アミノプロピルミリスチルアミン、N-アミノプロピルセチルアミン、N-アミノプロピルステアシルアミン、およびN-アミノプロピルタロアミンが挙げられる。

【0043】

これらのトリアミンには、例えば、N-デシルジプロピレントリアミン、ラウリル(lauryl)ジプロピレントリアミン、N-ミリスチルジプロピレントリアミン、N-セチルジプロピレントリアミン、N-ステアシルジプロピレントリアミン、およびN-タロジプロピレントリアミンが挙げられる。

【0044】

これらのテトラミンには、N-ラウリルトリプロピレンテトラミン、N-ミリスチルトリプロピレンテトラミン、N-セチルトリプロピレンテトラミン、N-ステアシルトリプロピレン(stearyltripylene)テトラミン、およびN-タロトリプロピレンテトラミンが挙げられる。

【0045】

これらのペンタミンには、N-ラウリルテトラプロピレンテトラミン、N-ミ

リスチルトトラプロピレンテトラミン、N-ステアリルトトラプロピレンテトラミン、およびN-タローテトラプロピレンテトラミンが挙げられる。

【0046】

同様に、第二級モノアミンから誘導したジアミン、トリアミン、テトラミンおよびペンタミンもまた、使用できる。

【0047】

式(B-1)により表わされるアミンには、好ましくは、 R^1 および/または R^4 が、約6個〜約24個の炭素数、さらに好ましくは、約8個〜約22個の炭素数、さらに好ましくは、約8個〜約20個の炭素数を有するものが挙げられる。約8個〜約18個の炭素数を有する第一級モノアミンおよびジアミンは、最も好ましい。

【0048】

(成分(A)および(B)のレベル)

成分(A)および(B)は、任意の量で存在できるが、但し、これらの成分を混合することから形成される添加剤組成物は、本明細書中で前記に定義したように、少量で潤滑性を向上させる量で存在する。1実施態様では、成分(A)は、この添加剤組成物の約0.5〜約99重量%、1実施態様では、約0.5〜75重量%、1実施態様では、約0.5〜約50重量%、1実施態様では、約0.5〜約30重量%、1実施態様では、約0.5〜約10重量%のレベルで、存在する。1実施態様では、成分(B)は、この添加剤組成物の約0.2〜約99重量%、1実施態様では、約0.2〜約75重量%、1実施態様では、約0.2〜約50重量%、1実施態様では、約0.5〜約10重量%のレベルで、存在する。

【0049】

成分(A)および(B)に関して、以下であることが好ましい：

【0050】

【数1】

$$\frac{\text{成分(A)の酸価}}{\text{成分(B)のアミン価}} \times \frac{X \cdot P}{X(1-P)} = N = 0.05-20;$$

(等式 1)

ここで、

【0051】

【数2】

$$P = \frac{\text{成分Aの重量}}{\text{成分(A)の重量} + \text{成分(B)の重量}}$$

(等式 2)

さらに好ましくは、Nは、約0.1～約10、さらにより好ましくは、約0.2～約5、最も好ましくは、約0.4～約2の範囲である。

【0052】

(モノカルボン酸(C))

本発明の添加剤組成物の成分(C)は、約8個～約30個の炭素原子、1実施態様では、約8個～約24個の炭素原子、1実施態様では、約12個～約24個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノカルボン酸を含有する。先の記述の範囲内に入る酸の混合物もまた、成分(C)として使用できる。成分(C)には、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸の両方が挙げられる。1実施態様では、この脂肪酸は、直鎖脂肪酸である。

【0053】

有用な飽和脂肪酸の例には、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、およびベヘン酸が挙げられる。有用な不飽和脂肪酸の例には、オレイン酸、エルカ酸、リノエライジン酸、リノール酸、およ

びリノレン酸が挙げられる。これらの脂肪酸は、単独で使用され得るか、あるいはそれらの2種またはそれ以上を混合して使用され得る。これらの脂肪酸のうちでは、オレイン酸が、ディーゼル燃料中でのその耐摩耗性能および溶解性を考慮すると、本発明において、特に好ましい。

【0054】

成分(C)は、任意の量で存在し得るが、但し、(C)を他の成分(A)および(B)と混合することから形成される添加剤組成物は、本明細書中で前記に定義したように、少量で潤滑性を向上させる量で存在する。1実施態様では、成分(C)は、この添加剤組成物の約0.5～約99%、1実施態様では、約20～約90%、1実施態様では、約60～約80%のレベルで、存在する。

【0055】

1実施態様では、成分(C)の量は、以下の式により、支配される：

【0056】

【数3】

$$\text{成分(c)の重量} = \frac{\text{成分(A)の重量} + \text{成分(B)の重量}}{K}$$

(1 等式 3)

ここで、Kは、約0.005～1、1実施態様では、0.01～約0.5、1実施態様では、約0.02～約0.4、1実施態様では、約0.04～約0.3の範囲である。1実施態様では、(A)、(B)および(C)のブレンドでは、成分(A)：成分(B)の重量比は、1～約20、1実施態様では、1～約5、1実施態様では、1～2.5、1実施態様では、1～2の範囲であり得る。

【0057】

(添加剤組成物)

本発明の添加剤組成物は、成分(A)および(B)を含有する少なくとも2種の成分(これは、1実施態様では、さらに、成分(C)を含有する)を混合する

ことにより、製造される。この混合は、各成分を別々にディーゼル燃料に添加した後、ディーゼル燃料の存在下にて起こり得、またはディーゼル燃料と接触する前に、起こり得る（すなわち、これらの成分は、まず、前混合されて濃縮物を形成し、次いで、この濃縮物は、このディーゼル燃料に添加される）。第一の場合（この場合、この混合は、このディーゼル燃料の存在下にて、起こる）には、この添加剤組成物は、これらの成分がこのディーゼル燃料と接触した後、このディーゼル燃料の存在下にて形成する。第二の場合（この場合には、この混合は、これらの成分がディーゼル燃料と接触する前に、起こる）には、この添加剤組成物は、まず、予め形成され、この予め形成された添加剤組成物は、濃縮物として、このディーゼル燃料に添加される。

【0058】

この添加剤組成物は、これらの成分（（A）および（B）；または（A）、（B）および（C））の物理的混合物、これらの成分の反応により形成され得る反応生成物、または反応生成物および未反応成分の混合物であり得る。この反応は、室温にてまたは他の条件（例えば、熱の適用）の存在下のいずれかで、これらの成分の混合中にて、起こり得る。

【0059】

本発明の1実施態様では、この反応生成物は、これらの酸およびアミン成分の反応により形成される塩化合物（典型的には、カルボン酸-アミン塩）である。しかしながら、他の反応生成物（例えば、アミド、イミド、窒素含有環化合物、およびそれらの混合物）もまた、本発明の範囲内である。一般に、これらの他の非塩反応生成物は、室温より高い温度で形成されるが、塩およびこれらの他の非塩反応生成物の混合物もまた、可能である。

【0060】

この添加剤組成物は、本明細書中で前記に定義したように、少量で潤滑性を向上させる量で存在する。1実施態様では、この添加剤組成物は、この添加剤組成物を製造するのに成分（C）が使用されるとき、このディーゼル燃料100重量部あたり、約0.001部～約0.1部、1実施態様では、約0.001部～約0.05部、1実施態様では、約0.001部～約0.02部のレベルで存在す

る。成分(C)が使用されないとき(すなわち、この添加剤組成物は、(A)および(B)を含有する成分を混合することにより、製造される)、この添加剤組成物は、このディーゼル燃料100重量部あたり、約0.001部～約0.5部、1実施態様では、約0.002部～約0.02部のレベルで存在する。

【0061】

ディーゼル燃料の錆止め性能のみを改良する目的には、この添加剤組成物は、成分(C)を使用しないとき、このディーゼル燃料100重量部あたり、約0.0001部～約0.1部、1実施態様では、約0.0001部～約0.5部のレベルで存在するのが好ましい。しかしながら、ディーゼル燃料組成物の耐摩耗性能のみを改良する目的には、この添加剤組成物は、成分(C)を使用しないとき、このディーゼル燃料100重量部あたり、約0.001部～約0.05部、1実施態様では、約0.002部～約0.02部のレベルで存在するのが好ましい。

【0062】

(ディーゼル燃料)

本発明で有用なディーゼル燃料は、任意のディーゼル燃料であり得る。このディーゼル燃料は、本発明のディーゼル燃料組成物の主要割合(少なくとも約90重量%; 1実施態様では、少なくとも約95重量%)を構成する。このディーゼル燃料には、ASTM Specification D396により規定されるものが挙げられる。1実施態様では、このディーゼル燃料は、ASTM D 2622-87にて「Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry」の表題で特定された試験方法により決定されるように、約0.05重量%までのイオウ含量を有する(低イオウディーゼル燃料組成物)。ディーゼル型エンジンでの使用に適切な沸点範囲および粘度を有する任意の燃料が、使用できる。これらの燃料は、典型的には、約300℃～約390℃の範囲、1実施態様では、約330℃～約350℃の範囲で、90%ポイント蒸留温度を有する。これらの燃料の粘度は、典型的には、40℃で、約1.3～約2.4センチストークスの範囲である。これらのディーゼル燃料は、「Stan

「Standard Specification for Diesel Fuel Oils」の表題のASTM D 975で明記される等級第1-D、2-Dまたは4-Dのいずれかとして、分類できる。これらのディーゼル燃料は、アルコールおよびエステルを含有できる。

【0063】

本発明の低イオウディーゼル燃料（0.05重量%までのイオウ含量を有するディーゼル燃料）には、高い反応温度で、高い水素分圧下にて、または非常に活性の水素脱硫触媒を用いて、そのディーゼル燃料画分（これは、原油の常圧蒸留により得られる）の水素脱硫のような方法により得られるものが挙げられるが、このイオウ含量が約0.05重量%以下である限り、この水素脱硫法は特に限定されない。

【0064】

既に開示した成分に加えて、本発明のディーゼル燃料組成物は、ディーゼル燃料と共に使用するのに適切な当該技術分野で公知の他の添加剤を含有し得る。これらには、酸化防止剤、金属不活性化剤、氷結防止添加剤、セタン価改良剤、燃焼改良剤（煙抑制剤を含めて）、界面活性剤／分散剤添加剤、吸気系清浄剤、腐食防止剤、解乳化剤、上部シリンダー潤滑剤、および染料が挙げられる。

【0065】

この添加剤組成物は、ディーゼル燃料用の潤滑性改良剤として効果的であることに加えて、また、ディーゼル燃料の貯蔵安定性および錆止め性能を改良するのに効果的である。それはまた、ディーゼルエンジン中の堆積物の形成を抑制する添加剤としても、有用である。

【0066】

（実施例）

以下の実施例は、ディーゼル燃料用の潤滑性添加剤としての本発明組成物の種々の実施態様をさらに詳細に説明する。以下の実施例ならびに本明細書および請求の範囲全体を通じて、他に指示がなければ、全ての部およびパーセントは、重量基準であり、全ての温度は、摂氏であり、そして全ての圧力は、大気圧である。

【0067】

表1および2および3は、ディーゼル燃料保存安定性、錆止めおよび耐摩耗試験において別々に評価した数種の組成物を列挙している。

【0068】

【表1】

表 1

	成 分 A	成 分 B	N 値 ¹
実施例 生成物 1	ジテセニルコハク酸 (酸価は 約 395である)	ラウリルアミン (アミン価 約 305)	1
実施例 生成物 2	"	オレイルアミン (アミン価 約 210)	1
実施例 生成物 3	"	N-アミプロピルタロアミン (アミン価 約 335)	1
実施例 生成物 4	ポリイソブチレン (Mn 約 1000; 平均炭素数 約 70) 置換コハク酸 (酸価; 20) ²	ラウリルアミン (アミン価 約 305)	1
実施例 生成物 5	"	オレイルアミン (アミン価 約 210)	0.2
実施例 生成物 6	"	"	1
実施例 生成物 7	"	"	3
実施例 生成物 8	"	N-アミプロピルタロアミン (アミン価 約 335)	0.2
実施例 生成物 9	"	"	1
実施例 生成物 10	"	"	3

¹等式 1j² 芳香族溶媒 66% および希釈油 9%を含有する。

【0069】

【表2】

表 2

	成分 A	成分 B	N 値	成分 C	K 値 ¹
実施例 生成物 11	ドデセニルコハク酸 (酸価 約 395)	オレイルアミン (アミン価 約 210)	1	パルミチン酸	0.2
実施例 生成物 12	"	"	1	オレイン酸	0.2
実施例 生成物 13	ポリイソブチレン (Mn 約 1000; 平均炭素数 約 70) 置換コハク酸 (酸価 20) ²	"	1	"	0.2
実施例 生成物 14	"	"	2.5	"	0.2
実施例 生成物 15	"	N-アミノプロピル アミン (アミン価 約 335)	1	"	0.2
実施例 生成物 16	"	"	1	エルカ酸 ¹	0.5
実施例 生成物 17	"	"	2.5	"	0.2
実施例 生成物 18	"	オクチルアミン	0.4	オレイン酸	0.5

等式¹: $K = (A + B \text{ の重量 }) / C \text{ の重量}$; ²芳香族溶媒および希釈油を含有する

上記表 1 および 2 におけるアミン価は、そのアミンの試料 1 グラムを中和するのに必要な塩酸の当量に相当する水酸化カリウムのミリグラム数を表わす。これはまた、塩基価 (base number) として知られており、標準試験 D 2 896 またはこの試験の改良型により、測定できる。

【0070】

この酸価は、その酸の試料 1 グラムを中和するのに必要な水酸化カリウムの当量に相当する水酸化カリウムのミリグラム数を表わし、標準試験 ASTM D-664 により測定できる。

【0071】

【表 3】

表 3

1	比較例生成物	ドデセニルコハク酸 (価価約 399)
2	比較例生成物	ポリイソブチレン (Mn 約 1000; 平均炭素数約 70) 置換コハク酸 (価価 20) ¹
3	比較例生成物	トリリルアミン (アミン価 約 305)
4	比較例生成物	オレイルアミン (アミン価 約 210)
5	比較例生成物	N-アミノデシルタロアミン (アミン価 約 335)
6	比較例生成物	ハルミチン酸
7	比較例生成物	オレイン酸
8	比較例生成物	エルカ酸

¹ 芳香族溶媒 66% および 希釈油 9% を含有する。

(貯蔵安定性試験結果)

表 1 および 2 の実施例生成物、ならびに表 3 の比較例生成物を、約 0.04 重量% のイオウ含量を有するディーゼル燃料に添加し、そして光に晒して 60℃ で放置して、このディーゼル燃料中に沈殿物が形成し始めるまでの日数を測定する (すなわち、これらの種々の添加剤の貯蔵安定性を測定する)。この方法は、改良した試験方法 ASTM D-2274 と類似している。これらの結果は、表 4 で示す。

【0072】

【表 4】

表 4

実施例	実施例生成物	添加量 (ppm)	沈殿物が堆積し始めるまでの日数
1	1	20	6
2	2	20	6
3	3	20	7
4	4	20	8
5	5	20	6
6	6	20	9
7	7	20	8
8	8	20	6
9	9	20	10
10	10	20	9
11	11	100	6
12	12	100	6
13	13	100	9
14	14	100	7
15	15	100	10
16	16	100	10
17	17	100	8
18	18	100	8
比較例	比較例生成物	添加量 (ppm)	沈殿物が堆積し始めるまでの日数
1	添加剤なし		4
2	1	20	4
3	2	20	4
4	3	20	4
5	4	20	4
6	5	90	2
7	6	90	2
8	7	90	3

表 4 での貯蔵安定性試験の結果は、表 1 および 2 の実施例生成物を添加することにより、不溶物が形成し始めるまでに経過する日数が延長されることを示している。このことは、本発明のディーゼル燃料組成物が、添加剤を加えないディーゼル燃料（すなわち、この添加剤組成物のないディーゼル燃料）と比較して、そして、比較例 1～7 の組成物を添加したディーゼル燃料と比較して、優れた貯蔵安定性特性を有することを示している。また、表 4 から、このディーゼル燃料に成分 C だけを添加すると、（添加剤を加えないディーゼル燃料と比較して）、不溶物が形成し始めるまでの日数が短くなる（表 4 の比較例 7 および 8）が、成分（A）および（B）の混合物、ならびに成分（A）、（B）および（C）の混合物を添加すると、不溶物が形成し始めるまでの日数が延長されて、このディーゼ

ル燃料の貯蔵安定性が改良されることが分かる。

【0073】

(錆止め剤としての添加剤の評価)

500mL ビーカーには、0.04重量%のイオウ含量を有するディーゼル燃料（これには、実施例生成物および比較例生成物の各々の所定量を添加する）300mL、およびイオン交換水30mLを充填する。次いで、この液体に、20mm×80mm鉄板試験片（これは、この試験前に、AA-400研磨紙で磨いた）の約半分を浸けて、この液体を、 $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で維持し、そして攪拌機で12時間攪拌する。この試験片の錆状態を、12時間で評価する。この方法は、改良したASTM D-665に類似している。これらの結果は、表5で示す。この評価は、以下の規準に基づいて行う：

錆の発生なし、

【0074】

【化14】

⊗

；

錆の部分発生、

【0075】

【化15】

∅

；

この試験片の1/3での錆の発生、▽；この試験片の半分での錆の発生、×。

【0076】

【表5】

表 5

実施例	実施例生成物	添加量 (ppm)	含青止の特性
18	1	20	⊗
19	2	20	⊗
20	3	20	⊗
21	4	20	⊗
22	5	20	⊗
23	6	20	⊗
24	7	20	⊗
25	8	20	⊗
26	9	20	⊗
27	10	20	⊗
28	11	100	⊗
29	12	100	⊗
30	13	100	⊗
31	14	100	⊗
32	15	100	⊗
33	16	100	⊗
34	17	100	⊗
35	18	100	⊗
比較例	比較例 生成物	添加量 (ppm)	含青止の特性
9	添加剤なし		×
10	1	20	▽
11	2	20	▽
12	3	20	▽
13	5	90	▽
14	6	90	×
15	7	90	×

表5の結果は、本発明のディーゼル燃料組成物が、添加剤を加えないディーゼル燃料と比較して、そして本発明の添加剤組成物の1成分だけを含む比較例生成物1～7を含有するディーゼル燃料組成物と比較して、良好な錆止め特性を有することを示している。

【0077】

(摩耗低減効果の評価)

本発明のディーゼル燃料組成物の耐摩耗性を測定するために、ソーダ型振り子

試験を行う。0.04重量%のイオウ含量を有するディーゼル燃料組成物（これには、実施例生成物および比較例生成物の各々を添加する）に、ボールおよびピンを浸し、その振り子の減衰率から、摩擦係数を測定する。この試験は、ASTM D6079またはその改良に従って、行う。これらの結果は、以下の表6および7で示す。

【0078】

表6は、成分（A）および（B）のブレンドの効果を示しているのに対して、表7は、成分（A）、（B）および（C）のブレンドの効果を示している。

【0079】

【表6】

表 6

実施例	実施例生成物	添加量 (ppm)	摩擦係数
36	1	50	0.282
37	2	50	0.285
38	3	50	0.249
39	4	50	0.283
40	6	50	0.271
41	9	50	0.253
比較例	比較例生成物	添加量 (ppm)	摩擦係数
16	添加剤なし		0.358

表6の結果は、このディーゼル燃料に成分（A）および（B）を添加することにより、この燃料の摩擦係数が約0.358から約0.249～0.282まで低下することを示している。

【0080】

【表7】

表 7

実施例	実施例生成物	添加量 (ppm)	摩擦係数
42	11	50	0.175
43	12	50	0.163
44	13	50	0.146
45	14	50	0.159
46	15	50	0.145
47	16	50	0.160
48	17	50	0.167
49	18	50	0.168
比較例	比較例生成物	添加量 (ppm)	摩擦係数
17	6	50	0.211
18	7	50	0.201
19	8	50	0.209

表7の結果は、ディーゼル燃料に成分(A)、(B)および(C)を添加することにより、その摩擦係数が約0.358から約0.149~0.175まで大きく低下することを示している。さらに、この摩擦係数はまた、このディーゼル燃料中に成分(C)だけを有する組成物(比較例17~19)と比較して、低下する。

【0081】

これらの結果の全ては、一緒にして、本発明の添加剤組成物が、ディーゼル燃料に、優れた貯蔵安定性、錆止め性能および耐摩耗性能を与えることを立証している。

【0082】

上で引用した各文献の内容は、本明細書中で参考として援用されている。他に指示がなければ、本明細書中で示す各化学物質または組成物は、その異性体、副生成物、誘導体、および市販等級の物質中に存在すると通常考えられているような他のこのような物質を含有し得る、市販等級の物質であると解釈されるべきである。しかしながら、各化学成分の量は、他に指示がなければ、市販の物質に通常存在し得る任意の溶媒または希釈油を除いて、提示されている。本明細書で示した量、範囲、比の限度は、組み合わせてもよいことが分かる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/21154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(G) : C10L1/18, 1/22 US CL : 4041, 385, 389, 399, 403, 408, 409, 412, 432 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 44041, 385, 389, 399, 403, 408, 409, 412, 432 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3,720,615 A (IZUMI ET AL) 13 March 1973 (13-03-73), see abstract; col. 1, lines 34-43; col. 2, lines 31 bridging col. 3, lines 1-3; col. 3, lines 36-40.	1, 3, 4, 5, 8, 9 and 10
X	US 4,728,340 A (VOS) 01 March 1988 (01-03-88), see abstract; col. 1, line 45 bridging col. 2, lines 1-7; col. 3, lines 10-22; col. 4, lines 55-60.	1, 2, 4, 5 and 10
X	US 4,737,159 A (PHILLIPS) 12 April 1988 (12-04-88), see abstract; col. 1 lines 54-62, col. 3, lines 10-32; col. 4, lines 50-51; col. 5, lines 15-24.	1, 4, 5, 6, 7 and 10
X	JP 8-134,476 A (COSMO RESEARCH & DEVELOPMENT LABORATORY CORP.) 28 May 1996 (28-05-96), see abstract; claim 1.	1, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family member.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified) "D" document referring to an oral disclosure, i.e. exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but after the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date as priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 01 NOVEMBER 1999		Date of mailing of the international search report 30 NOV 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer CEPHIA D. TOOMER Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

フロントページの続き

(71)出願人 29400 Lakeland Boulev
ard, Wickliffe, Ohi
o 44092, United State
s of America